

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

4

PUBLICATION NUMBER : 63101476
PUBLICATION DATE : 06-05-88

APPLICATION DATE : 17-10-86
APPLICATION NUMBER : 61245206

APPLICANT : HITACHI LTD;

INVENTOR : SUZUKI TERUKI;

INT.CL. : C09K 11/08 C09K 11/67 H01J 29/20

TITLE : COLOR DISPLAY TUBE

ABSTRACT : PURPOSE: To provide a color display tube which has high fineness, hardly causes flickering and is clear, by separately applying each of a red light-emitting phosphor, a green light-emitting phosphor and a specified blue light-emitting phosphor in independent patterns.

CONSTITUTION: Each of a red light-emitting phosphor [e.g., $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$: Mn^{2+}], a green light-emitting phosphor (e.g., Zn_2SiO_4 : Mn^{2+} , As) and a blue light-emitting phosphor contg. at least 50wt% phosphor of formula $(\text{Sr}_{1-u}\text{Ca}_u)_{1-v}\text{Mn}_v\text{Sb}_2\text{O}_4$ (wherein $0 \leq u \leq 0.15$; $0.03 \leq v \leq 0.3$) is separately applied in independent patterns.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

4

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報(A) 昭63-101476

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和63年(1988)5月6日
C 09 K 11/08 J-7215-4H
H 01 J 29/20 CPZ 7215-4H
6680-5C 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 カラー表示管

⑯ 特 願 昭61-245206

⑰ 出 願 昭61(1986)10月17日

⑱ 発 明 者 森 田 安 一 千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立製作所茂原工場内
⑲ 発 明 者 上 原 保 彦 千葉県茂原市早野3300番地 株式会社日立製作所茂原工場内
⑳ 発 明 者 山 元 明 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内
㉑ 発 明 者 山 田 敬 雄 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内
㉒ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
㉓ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外1名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

カラー表示管

2. 特許請求の範囲

1. 赤、緑および青の各色光を発する蛍光体がそれぞれ独立したパターンに塗り分けられている発光スクリーンを有するカラー表示管において、青色発光蛍光体に、組成式



$$\text{但し } 0 \leq u \leq 0.15$$

$$0.03 \leq v \leq 0.3$$

を有する蛍光体を50重量%以上含むことを特徴とするカラー表示管。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はコンピュータ端末用表示管、特にカラーグラフィックス、漢字表示など高精度を要求される用途に適し、画面の繰り返し周波数の比較的低いカラー表示管に関する。

(従来の技術)

コンピュータ端末用に近年高精度の高いカラー表示管に対する要求が高まっている。しかし、通常の短残光型蛍光体を用い、商用周波数で画像を再生して走査線本数だけを増したのでは画面のちらつきが著しくなり、端末利用者の疲労が増加する。そこで画面の再生周波数を増さずに長残光蛍光体を使用する方法と短残光蛍光体を用いて再生周波数を高くする方法とがとられている。後者の方法をとった場合は、電子線偏向電源、偏向コイルを高周波型とする必要があり、技術的問題と共に原価を非常に高くする。従って前者の方法がより好ましいとされるが、現状では長残光蛍光体の輝度が不足しているため高輝度短残光蛍光体と混合して使われる場合が多い。

三原色のうち緑色には $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$, As (P39)、赤色には $Zn_3(P_2O_7)_2:Mn^{2+}$ (P27)が長残光蛍光体として実用化されている。これに対し青色蛍光体には特に問題が多く、実用品として決定的なものは未だない。これまで発見されている二系統の材料について特徴を述べる。

7

特開昭63-101476 (2)

(i) $ZnS:Ag, Mn, X$ 、但し $Mn-In$ 又は $Ga, X=$ ハロゲン又は Al 、

この蛍光体は一部実用に供せられた実績を有する。しかし、顕著な輝度飽和を示し、電子線電流密度の高い所で明るさが不足する(第1図の線14)こと、残光特性が輝度レベルの低い長残光成分を持つ「尾引き型」であること(第2図の線22、23)、残光特性と発光色が電流密度により変化すること(第2図および文献3)といった欠点がある。

(ii) $CaF_2:Mn^{2+}, R$; 但し $R=Yb^{3+}$ 又は Sm^{3+}

この蛍光体は指数関数型の長い残光を有するが、発光色が緑に近い。このため短残光青色蛍光体と混合して使うことが提案されている。更に焼けと輝度飽和の大きい欠点がある。

以上の状況により、赤、緑色に長残光蛍光体を用いる場合においても青色には止むを得ず短残光蛍光体 $ZnS:Ag, Cl$ (P228) を用いることが多い。この場合、色調が青に近い画像、パターンでは、青色の短残光が支配的となり、ちらつきが大きくな

り、使用上好ましくない。

一方ここで対象とする $SrSb_2O_6:Mn^{2+}, CaSb_2O_6:Mn^{2+}$ については、エム・エル・ユー・アルサルー；イズヴェスチヤ・アカジエミイ・ナウカ・エス・エス・エス・エル 23(1959) 1346~1348頁(M.L.Yu. Alimov: Izvest. Akad. Nauk. SSSR 23(1959)1346~1348) 及びジョセフ・ジャンソン、ロジェ・ベルナル：コントゥ・ランデュ 237(1953) 798~800頁(J. Janin et R. Bernard: Compt. rend. 237(1953) 798~800) に述べられているが、何れも結晶構造または発光スペクトルに言及しているに留まり、残光特性ないしは其の利用方法あるいは電子線励起による発光効率については触れていない。

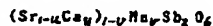
(発明が解決しようとする問題点)

本発明は良好な発光効率と残光性を有する青色蛍光体の使用により、より見易い、ちらつきの少ないカラー表示管を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は下記組成式の物質の発光が指数関数型の長い減衰を示すことを見出すと共に実際に

よりちらつき(フリッカ)が少ないことを確認した。



$$\text{但し } 0 \leq u \leq 1$$

$$0.02 \leq y \leq 0.3$$

特に $u=0$ の組成は上記 y の範囲内で y の値によらずほぼ一定の色度座標 $x=0.10, y=0.125$ の発光を示す。この色は飽和度の十分高い青色である。

更に u の値に関係なく輝度飽和現象が比較的少ないことが明らかになった。第1図の線13は $u=0$ の組成について、輝度と電子線電流の関係を示したもので、前記(i)の組成物 $ZnS:Ag, Ga, Cl$ (第1図の線14) 及び短残光蛍光体 $ZnS:Ag, Cl$ (第1図の線11) についての関係も比較のために掲げている。この図は実験用に14型カラー表示管用パネルに青色のみを全面塗布して測定したもので、横軸は電子線電流をラスター面積で除した値である。カラー表示管の使用条件は文字パターンを出す場合、通常、電流が $1 \sim 2 \times 10^3 \mu A$ で、第1図の横軸の値で言えば $0.2 \sim 0.3 \mu A/cm$ 付近である。

輝度の電流密度依存性は何れもリニアでなく、輝度飽和の傾向が見られるが、 $SrSb_2O_6:Mn^{2+}$ またはこれと $CaSb_2O_6:Mn^{2+}$ との混晶は従来の長残光蛍光体 $ZnS:Ag, Ga, Cl$ よりはリニアリティが良い。このためもあって、上記電流密度領域では $SrSb_2O_6:Mn^{2+}$ の方が従来品より高輝度となることが特長である。 $CaSb_2O_6:Mn^{2+}$ との混晶では色調が緑色の方にシフトするので(第3図の点32、33、34、35)、輝度は当然高くなる(第1図の線12)。

電子線パルス照射後の残光特性を第2図に示す。理想的には画面が切り変わるまで発光が継続し、次の画面で消滅すべきである。再生(フレイム)周波数が50Hzのとき、このような理想的特性は第2図の線25で示される。もとよりこのような減衰特性は有り得ず、指数関数型が現実には最も好ましいものである。本願特許請求の範囲の組成は u, y の値に関係なく指数関数型減衰特性を示す。 $u=0$ の場合を第2図の線21に示す。同じく第2図の線22、23は $ZnS:Ag, Ga, Cl$ の特性である。指数関数型から外れ、強い発光が残る型である。電

特開昭63-101476 (3)

流の増加に伴い減衰が早くなる現象も見られる。通常初期値の1/10まで強度が落ちる時間(10%残光時間)を指標としているが、これには以上のような減衰曲線の形は反映されない。従って、これら2種の材料を比べたとき、10%残光時間から予想されるよりはちらつき感の差は少ないことが期待される。

$u = 0$ の場合の相対輝度とMn濃度 v との関係を第4図に示す。Mn濃度の最適値は $v = 0.1$ 付近にあるが、輝度は幅広いピークを持っている。ピーク値の70%以上の範囲が実用上有意義であると判断して v の値を限定した。

(作用)

以上のような特性によって、この材料を青色成分とし、赤、緑長残光蛍光体と組合せた全て長残光蛍光体よりなるカラー表示管を製作し、蛍光面の輝度を向上させることができる。 u の値が大きいほど輝度は顕著に増加するが同時に色調が緑色に近づき、画面の色再現範囲が狭くなる。 x, y 座標系においては、3つの色度点で決まる三角形

の面積と青色の相対輝度の積を一つの尺度とした場合、略 $u=0.15$ に最大値が現れる。そこでこの値まで色再現範囲を決めても利点があると考え、 u を限定した。

(実施例)

以下、本発明を実施例により更に説明する。

実施例1

緑色成分としてP39($Zn_2SiO_4:Mn,As$)、赤色成分としてP27($Zn_3(PO_4)_2:Mn$)、青色成分として $Sr_{0.9}Mn_{0.1}Sb_2O_6$ を用いて14型カラー管を試作した。また青色成分としてP22B, $ZnS:Ag,Ga,Cl$ を使用した管も比較のため製作した。

まずH字を連ねた文字パターンを白色で表示し、画面のフレーム周波数を60Hzから次第に減少させてちらつきが認められ始める周波数(臨界融合周波数、CFF)を求めた。この時の画面の明るさは約5f1ーとして、被験者は画面から50cmの位置において両眼で観察した。上記開発品を用いた管ではCFFは45~47Hzであり、P22Bを用いた管では60Hzであって、上記開発品使用によるちらつき感(フ

リッカ)の減少が認められた。なお比較のため、 $ZnS:Ag,Ga,Cl$ 使用の管についても同様の試験を行ったところ、53~58HzのCFFが測定され、やはり $Sr_{0.9}Mn_{0.1}Sb_2O_6$ 使用の場合とは大差が生じた。

つぎに色度点 $x = 0.35, y = 0.39$ の吸色系白色を1本の定置線の形で出し、これを画面上方から下方へ送って残光を肉眼で観察したところ、上記試作品使用管では白色のままであったが、P22B使用管ではやや赤味を帯びた残光が認められた。このように三原色とも残光が長いことが混合色の残光特性を改良している。

つぎにH字を連ねたパターンを青色のみで表示し、フレーム周波数を50Hzとして3種の管について時間平均の輝度を調べた。

$SrSb_2O_6:Mn^{2+}$ を用いた試作管の輝度は $ZnS:Ag,Ga,Cl$ 使用管の輝度より15%高かった。この時の電流密度は第1図の0.15 $\mu A/cm^2$ 付近と思われる。

実施例2

緑色成分としてP39、赤色成分としてP27、青色成分として($Sr_{0.9}Ca_{0.1}F_{2.997}Mn_{0.1}Sb_2O_6$)を用いて14型

カラー表示管を試作した。フリッカ、残光特性については実施例1とはほぼ同じ結果が得られた。青色H字パターンの輝度は $ZnS:Ag,Ga,Cl$ 使用管の輝度より60%高かった。

実施例3

緑色成分としてP39とP31($ZnS:Cu$)の混合物(重量比92:8)、赤色成分としてP27とP22R($Y_2O_3:Sr$)の混合物(重量比85:15)、青色成分として $Sr_{0.9}Mn_{0.1}Sb_2O_6$ とP22Bの混合物(重量比1:1)を用いて14型カラー表示管を試作した。実施例1と同様に測定した青色成分のCFFは48~50Hzで、P22Bのみを青色成分とする場合より約10Hz改良された結果を得た。

青色成分の残光特性は第2図の線24に示す通りで、P22Bの早い残光成分が初期に大きく現れ、もはや指数関数型ではない。しかし色調はP22Bに近い第3図の点39のように改善され、青色輝度は $ZnS:Ag,Ga,Cl$ のみを用いた場合の約2倍に達した。緑、赤色にも高輝度短残光蛍光体(P31,P22R)が加えられていることと併せて、全体に大きく輝

4

特開昭63-101476 (4)

度を改善し、なおある程度フリッカを軽減することができた。

(発明の効果)

以上説明したように本発明によれば、従来の螢光体と同程度のフリッカ軽減効果を保ちつつ青色輝度の高いカラー表示管を製作することができる。これによって0.2～0.3 mmピッチの高精細管やそれ以下のピッチの超高精細管の輝度を向上させ、従来より見易い画面を提供できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は陰極線管に塗布した各種青色螢光体の輝度の電流密度(ビーム電流/ラスター面積)依存性を示す図、第2図は各種青色螢光体の残光特性図、第3図は各種螢光体の発光色度点図、第4図は $Sr_{0.95}Mn_{0.05}Sb_2O_6$ における輝度のMn濃度(v)依存性を示す図である。

符号の説明

第1図

11---ZnS:Ag,Cl

12---($Sr_{0.95}Ca_{0.05}$) Sb_2O_6 :Mn

13--- $SrSb_2O_6$:Mn

14---ZnS:Ag, Ga, Cl

第2図

21--- $SrSb_2O_6$:Mn (0.25～1.0 $\mu A/cm^2$ の電流密度で)

22---ZnS:Ag, Ga, Cl (0.25 $\mu A/cm^2$)

23---ZnS:Ag, Ga, Cl (1.0 $\mu A/cm^2$)

24---ZnS:Ag, Cl + $SrSb_2O_6$:Mn (1:1)

25---フレイム周波数50Hzにおける理想的残光特性

第3図

31--- $SrSb_2O_6$:Mn²⁺

32--- $Sr_{0.95}Ca_{0.05}Sb_2O_6$:Mn²⁺

33--- $Sr_{0.97}Ca_{0.03}Sb_2O_6$:Mn²⁺

34--- $Sr_{0.95}Ca_{0.05}Sb_2O_6$:Mn²⁺

35--- $Sr_{0.97}Ca_{0.03}Sb_2O_6$:Mn²⁺

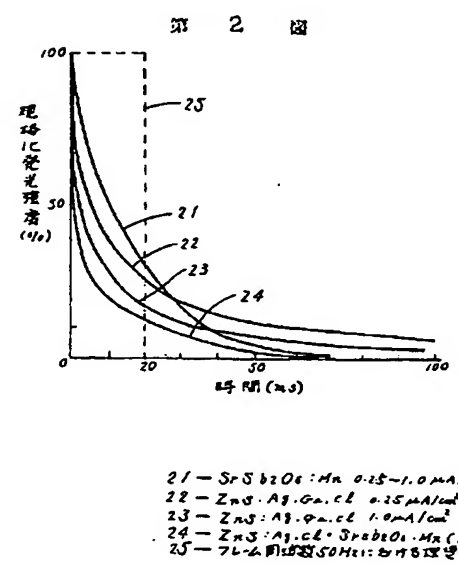
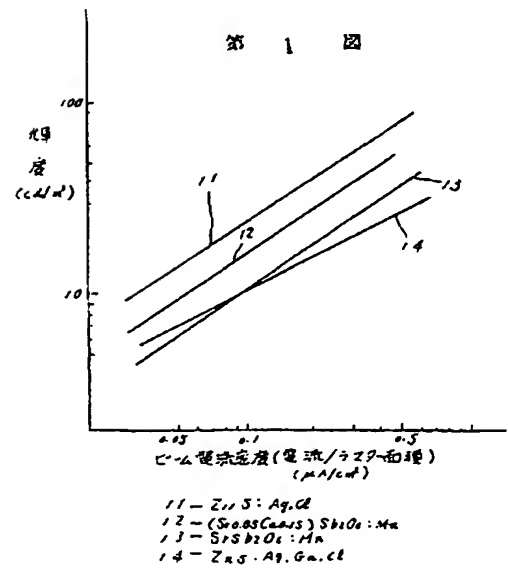
36---Zn_{0.9}SiO₄:Mn²⁺, Al

37---Zn₃(PO₄)₂:Mn²⁺

38---ZnS:Ag, Cl

39---ZnS:Ag, Cl + $SrSb_2O_6$:Mn²⁺ (1:1)

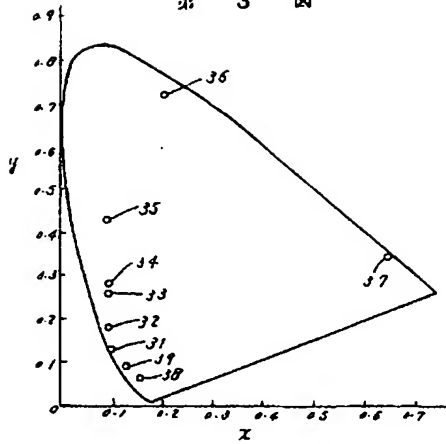
代理人 弁理士 小川 裕男



4

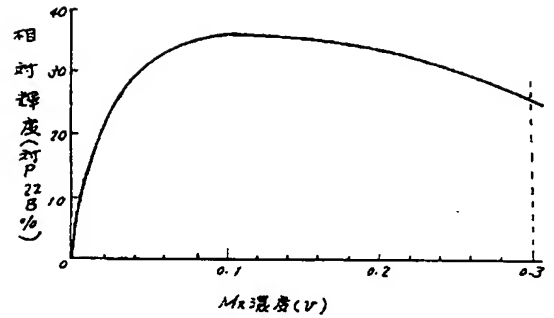
特開昭63-101476 (5)

第 3 図



- 31 - $\text{SrSb}_2\text{O}_6:\text{Mn}$
- 32 - $\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Sb}_2\text{O}_6:\text{Mn}$
- 33 - $\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Sb}_2\text{O}_6:\text{Mn}$
- 34 - $\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Sb}_2\text{O}_6:\text{Mn}$
- 35 - $\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Sb}_2\text{O}_6:\text{Mn}$
- 36 - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}, \text{As}$
- 37 - $\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}$
- 38 - $\text{ZnS}:\text{Ag}, \text{Cd}$
- 39 - $\text{ZnS}:\text{Ag}, \text{Cd} + \text{SrSb}_2\text{O}_6:\text{Mn} (1:1)$

第 4 図



第 1 頁の続き

⑩発 明 者 松 清 秀 次

東京都国分寺市東恋ヶ窪 1 丁目 280 番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑪発 明 者 鈴 木 輝 喜

東京都国分寺市東恋ヶ窪 1 丁目 280 番地 株式会社日立製作所中央研究所内